

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 990680W0	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/01671	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/02/2001	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 16/03/2000
Anmelder VSG ENERGIE- UND SCHMIEDETECHNIK GMBH		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☒ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C21C7/00 C21C5/00 C22B9/18 C22C38/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C21C C22B C22C B22D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 25 28 588 A (INTECO INT TECHN BERATUNG, BRUCK A. D. MUR., AT) 26. Februar 1976 (1976-02-26) Seite 1, Zeile 8 - Zeile 12 Seite 4, Zeile 4 - Zeile 26 Seite 12, Zeile 14 -Seite 13, Zeile 15 Seite 20, Zeile 8 - Zeile 16 ----	1-3,5, 8-11, 14-17
A	DE 34 26 086 A (KRUPP GMBH, ESSEN, DE) 23. Januar 1986 (1986-01-23) Seite 3, Zeile 6 -Seite 4, Zeile 20 ----	1,5,8, 11-17
A	EP 0 443 489 A (NIPPON STEEL CORP ;MITSUBISHI HEAVY IND LTD (JP)) 28. August 1991 (1991-08-28) Seite 5, Zeile 26 -Seite 6, Zeile 17 -----	1-3, 8-10,17



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juni 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Peis, S

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 01/01671

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2528588 A	26-02-1976	AT 333327 B FR 2276389 A IT 1039425 B AT 975474 A	10-11-1976 23-01-1976 10-12-1979 15-03-1976
DE 3426086 A	23-01-1986	EP 0171543 A JP 61034124 A US 4619692 A	19-02-1986 18-02-1986 28-10-1986
EP 0443489 A	28-08-1991	JP 2639849 B JP 3240935 A DE 69123859 D DE 69123859 T US 5158745 A US 5204056 A	13-08-1997 28-10-1991 13-02-1997 30-04-1997 27-10-1992 20-04-1993

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. September 2001 (20.09.2001)

PCT

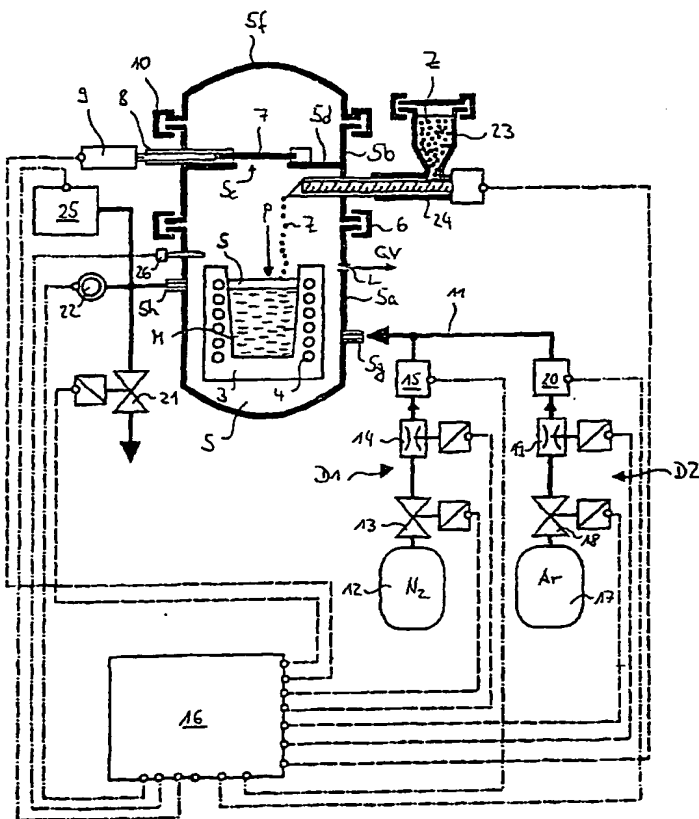
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/68924 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C21C 7/00, 5/00, C22B 9/18, C22C 38/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01671
- (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Februar 2001 (15.02.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 12 837.8 16. März 2000 (16.03.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): VSG ENERGIE- UND SCHMIEDETECHNIK GMBH [DE/DE]; Westendstrasse 15, 45143 Essen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FEICHTINGER, Heinrich [CH/CH]; Im Bad 1, CH-8128 Hinteregg (CH). HUCKLENBROICH, Irina [DE/DE]; Dr.C.-Otto-Strasse 120, 44879 Bochum (DE). STEIN, Gerald [DE/DE]; Kamperfeld 12 A, 45133 Essen (DE).
- (74) Anwalt: COHAUSZ & FLORACK (24); Kanzlerstrasse 8a, 40472 Düsseldorf (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR CONTROLLING AND ADJUSTING THE CONCENTRATION OF A GAS COMPONENT IN A MELT AND A DEVICE FOR CARRYING OUT THE SAME

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTROLLE UND EINSTELLUNG DER KONZENTRATION EINER GASKOMPONENTE IN EINER SCHMELZE UND VORRICHTUNG ZU DESSEN DURCHFÜHRUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a metal alloy. A certain, desired quantity of an alloy component which is gaseous in the normal state is supplied to the metal alloy in a container and under excess pressure. The method is characterised in that an alloy component that is gaseous as such can be exactly added to a steel alloy by alloying, whereby said steel alloy is exposed to excessive pressure in a pressure container.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen einer Metallegierung, bei dem der Metallegierung in einem Behälter unter Überdruck ein bestimmter, gewünschter Gehalt an einer im Normalzustand gasförmigen Legierungskomponente zugeführt wird. Dabei ist das Verfahren derart ausgebildet, daß eine exakte Zulegierung einer an sich gasförmigen Legierungskomponente zu einer in einem Druckbehälter unter Überdruck gesetzten Stahllegierung ermöglicht ist.

WO 01/68924 A1



(81) **Bestimmungsstaaten** (*national*): JP, US.

(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

**Verfahren zur Kontrolle und Einstellung der Konzentration
einer Gaskomponente in einer Schmelze und Vorrichtung zu
dessen Durchführung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Metallegierungen mit einer gewünschten Konzentration einer für ihre Eigenschaften relevanten Gaskomponente in einem nicht völlig gasdichten Behälter und eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens. Insbesondere betrifft die Erfindung einen Umschmelzprozeß zur Erzeugung eines Stahls mit einem hohen und exakt einzustellenden Stickstoffgehalt.

Seit geraumer Zeit besteht großes Interesse am Einsatz von stickstoffhaltigen Stählen. Zu diesen Werkstoffen gehören z.B. rostfreie austenitische Legierungen, welche neben Chrom und Mangan gelösten Stickstoff in Mengen von 0,5 bis 1,5 Masse-% enthalten. Solche Stähle besitzen eine ungewöhnliche Kombination von höchster Festigkeit und Zähigkeit und zusätzlich einen außerordentlich hohen Korrosionswiderstand. So werden z.B. aus einer von der Anmelderin unter der Handelsbezeichnung "P900" angebotenen, 18 % Chrom, 18 % Mangan sowie 0,6 - 1,2 Masse-% Stickstoff aufweisenden Stahllegierung Kappenringe geschmiedet, welche den hohen technischen Anforderungen in Stromgeneratoren von Großkraftwerken genügen.

Eine anderes Beispiel für stickstoffhaltige Stähle sind neue martensitische Werkzeugstähle, welche neben einem erhöhten gelösten Stickstoffgehalt auch Hartphasen in Form von ausgeschiedenen Nitriden und/oder Carbonitriden enthalten. Diese Werkstoffe verbinden hohe Härte und Verschleißfestigkeit mit einem außergewöhnlichen Korrosionswiderstand. So hat sich z.B. eine ebenfalls von der Anmelderin unter der Marke "Cronidur" angebotene Legierung der Firma VSG Energie- und Schmiedetechnik mit 15 % Chrom, 1 % Molybdän, 0,3 % Kohlenstoff sowie 0.38 % Stickstoff als besonders widerstandsfähig gegen den Korrosionsverschleiß bei den Lagern von Flugzeugtriebwerken erwiesen.

In den erwähnten Anwendungsfällen stellt Stickstoff das wesentliche Element der Legierung dar, durch welche die Eigenschaften des jeweiligen Werkstoffs entscheidend bestimmt werden. Schon geringe Konzentrationsabweichungen können zu einer dramatischen Verschlechterung der positiven Eigenschaften, z.B. in Bezug auf die Zähigkeit und den Korrosionswiderstand, führen. Aus diesem Grunde ist die genaue Kontrolle des Stickstoffgehalts solcher Stähle bei der Herstellung der Legierungen von größter Bedeutung.

In der Praxis müssen Stähle der in Rede stehenden Art häufig unter erhöhtem Druck erschmolzen werden, um die erforderlichen Drücke erreichen zu können. So ist einerseits der Partialdruck des Stickstoffs von besonderer Bedeutung. Er bewirkt, daß die benötigte Stickstoffmenge in der Schmelze gelöst wird. Andererseits verhindert der Gesamtdruck insbesondere bei Legierungen, bei denen die Löslichkeit des Stickstoffs einhergehend

mit der Erstarrung stark abnimmt, die Entstehung von Gasporen bei der Erstarrung, wenn er oberhalb des Partialdrucks des Stickstoffs liegt.

Aufgrund der Notwendigkeit, die in Rede stehenden Stähle in einem geschlossenen Druckbehälter zu erschmelzen, kann eine üblicherweise durchgeführte Prozeßkontrolle mit wiederholter Probenentnahme aus dem Metallbad und anschließender Gasanalyse nicht durchgeführt werden.

Beim unter erhöhtem Druck durchgeführten Gegendruckverfahren nach Rashav (Rashev T.-. Big-Size Steel Bath Process for Large Scale Industrial Production of High Nitrogen Steels, Proceedings of 3rd Int. Conference HNS 93, Kiev, Ukraine, 14. - 16.9.1993) wird eine Stahlcharge in einem Druckbehälter induktiv erschmolzen und anschließend unter Beibehaltung des Drucks in eine Kokille oder eine Form abgegossen. Dabei ist die Schmelze dem erhöhten Stickstoffdruck über längere Zeiten ausgesetzt, so daß der gewünschte Stickstoffgehalt durch einen entsprechend dem Sieverts-Gesetz für die Arbeitstemperatur gewählten Stickstoffpartialdruck im Gleichgewicht eingestellt werden kann. Problematisch ist in diesem Zusammenhang jedoch, daß der Diffusionskoeffizient von Stickstoff in der Metallphase im Vergleich zu anderen Gasen verhältnismäßig niedrig ist. Daher stellt sich das angestrebte Gleichgewicht in vielen Fällen erst nach verhältnismäßig langen Behandlungszeiten ein. Die damit einhergehenden langen Wartezeiten machen den Produktionsprozeß unwirtschaftlich.

Eine wichtige Rolle bei der Erzeugung hochstickstoffhaltiger Legierung spielen Umschmelzverfahren, insbesondere der Elektroschlackenumschmelzprozess. Bei diesen Verfahren wird eine an Stickstoff ärmere Legierung in einem ersten Schritt mit den üblichen Mitteln der Schmelzmetallurgie, z.B. unter Einsatz der Pfannenmetallurgie unter Normaldruck hergestellt und zu einer Elektrode vergossen. Diese Elektrode dient als Ausgangsmaterial für einen zweiten Verfahrensschritt, in dem diese Elektrode unter erhöhtem Druck umgeschmolzen wird. Neben der üblicherweise im Zuge des Umschmelzens erreichten Erhöhung des Reinheitsgrades bietet der Umschmelzprozess die Möglichkeit, dem Grundmaterial der Elektrode Stickstoff zuzuführen. Dabei dient die Schlacke sowohl als Heizleiter als auch als raffinierender Reaktionspartner. Eine dritte Funktion der die Schmelze während des Umschmelzens vollständig bedeckenden Schlacke besteht beim bekannten Zulegieren von Stickstoff darin, den Stickstoff der Schmelze zuzubringen.

Nach dem Stand der Technik erfolgt das Zulegieren des Stickstoffes bevorzugt durch Zugabe stickstoffhaltiger Stoffe, welche als Pulver- oder Granulatgemisch auf die Schlacke aufgebracht werden. Ein Problem besteht dabei jedoch darin, daß bei einem solchen Vorgehen eine exakte Zulegierung von Stickstoff nach dem Stand der Technik nicht gewährleistet werden kann.

Um dieses Problem zu beseitigen, ist beispielsweise in der US PS 4,027,720 eine Komposit-Elektrode vorgeschlagen worden, bei der eine stickstoffreiche Legierung als Kern und eine stickstoffarme Legierung als Mantel verwendet

wird. Nach dem Umschmelzprozess soll auf diese Weise ein Block erhalten werden, der aus einer Legierung mit dem gewünschten Stickstoffgehalt besteht. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß dieses teure und aufwendige Verfahren oft zu Blöcken mit inhomogener Zusammensetzung führt.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ausgehend von dem voranstehend erläuterten Stand der Technik ein Verfahren der eingangs genannten Art und eine zur Durchführung eines solchen Verfahrens besonders geeignete Vorrichtung zu schaffen, welche die exakte Zulegierung einer an sich gasförmigen Legierungskomponente zu einer in einem Druckbehälter unter Überdruck gesetzten Stahllegierung ermöglichen.

Diese Aufgabe wird ausgehend von einem Verfahren zum Erzeugen einer Metallegierung, bei dem der Metallegierung in einem Behälter unter Überdruck ein bestimmter, gewünschter Gehalt an einer im Normalzustand gasförmige Legierungskomponente zugeführt wird, gemäß der Erfindung dadurch gelöst,

- daß der in dem Behälter enthaltenen Atmosphäre die gasförmige Legierungskomponente und ein Inertgas in solchen Mengen zugegeben wird, daß in der Atmosphäre ein bestimmtes anfängliches Konzentrationsverhältnis zwischen der gasförmigen Legierungskomponente und dem Inertgas besteht,
- daß die zeitliche Veränderung des Gesamtdrucks, die zeitliche Veränderung der Konzentration des Inertgases und der gasförmigen Legierungskomponente in der im

Behälter enthaltenen Atmosphäre sowie die zeitliche Veränderung der mittleren Gastemperatur der in dem Behälter enthaltenen Atmosphäre ermittelt werden,

- daß unter Berücksichtigung des jeweiligen Gesamtdrucks, der jeweiligen Konzentration des Inertgases, der jeweiligen Konzentration der gasförmigen Legierungskomponente sowie der jeweiligen Gastemperatur der in Folge von Undichtigkeiten des Behälters eintretende Inertgas-Massenverlust der im Behälter enthaltenen Atmosphäre ermittelt wird,
- daß anhand des anfänglichen Konzentrationsverhältnisses ein theoretischer Massenverlust der Atmosphäre an der gasförmigen Legierungskomponente bestimmt wird, welcher sich aufgrund der Undichtigkeiten einstellt,
- daß anhand eines Vergleichs des theoretischen Massenverlusts mit dem tatsächlichen Massenverlust, welcher unter Berücksichtigung der jeweiligen tatsächlichen Konzentration der gasförmigen Komponente in der im Behälter enthaltenen Atmosphäre festgestellt wird, der Massenanteil der gasförmigen Komponente ermittelt wird, der in die Metallegierung übergegangen ist, und
- daß der in dem Behälter enthaltenen Atmosphäre unter Berücksichtigung des in die Metallegierung übergegangenen Massenanteils und der durch Undichtigkeiten verlorenen Massenverluste der gasförmigen Legierungskomponente diese Legierungskomponente so lange und in solchen Mengen zudosiert wird, daß nach Beendigung des Verfahrens die

Metallegierung den gewünschten Gehalt an der gasförmigen Legierungskomponente besitzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es erstmals, den Stoffübergang einer für die Qualität einer Metallegierung relevanten Gaskomponente in das Metallbad während des Schmelz- oder Umschmelzprozesses in einem nicht völlig gasdichten Behälter laufend zu bestimmen. Auf diese Weise wird es möglich, mit hoher Präzision ein Material mit einer gewünschten Konzentration der relevanten gasförmigen Legierungskomponente zu erzeugen. Die hohe Genauigkeit, mit der der Übergang der gasförmigen Komponente in die Metallegierung bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens gesteuert werden kann, ergibt eine gleichförmige, homogene Verteilung des in die Metallegierung aufgenommenen Legierungsbestandteils.

Bezogen auf das bevorzugte Anwendungsgebiet der Erfindung, nämlich die Erzeugung von hochgestickten Stählen, bei der ebenso bevorzugt das Druck-Elektroschlackenumschmelzverfahren eingesetzt wird, bedeutet dies unter anderem, daß ein entsprechend aus der Metallegierung erzeugter Block entlang seiner Längsachse ein gleichmäßiges Stickstoffkonzentrationsprofil aufweist. Dabei kann der Stickstoff - entsprechend der Permeabilität der Schlacke - auf Wunsch mit dem unter den Arbeitsbedingungen der Anlage maximal aus der Atmosphäre einbringbaren Stickstoff auflegiert werden. Auf diese Weise kann die häufig problematische Stickstoffzugabe über stickstoffhaltige feste Zusatzstoffe auf ein Minimum beschränkt werden oder völlig unterbleiben.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere für die Durchführung in einem nicht völlig gasdichten Behälter geeignet. Infolge der Größe und Komplexität solcher Behälter ist es in der Praxis nahezu unmöglich, eine gleichbleibende Dichtigkeit während des Betriebs zu gewährleisten. So besteht an jedem der zahlreichen für die Versorgung der Behälter benötigten Flansche, Ventile und Anschlüsse die Gefahr des Austretens von Gas. Indem gemäß der Erfindung die aus dem Behälter verlorengehenden Massenanteile des Inertgases und der relevanten gasförmigen Legierungskomponente erfaßt werden, kann eine exakte Bilanz des Werkstoffeintrags durchgeführt werden, der der Metallegierung zugeführt wird.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren kann bei den verschiedensten elektrothermischen Druckschmelzverfahren eingesetzt werden, bei denen die Schmelze nach der Aufsticking in eine Kokille oder eine Form abgegossen wird. Es ist jedoch mit besonderen Vorteilen bei elektrothermischen Umschmelzverfahren anzuwenden, bei denen der Schmelzprozess mehr oder weniger fern vom Lösungsgleichgewicht des Stickstoffs zwischen Metall- und Gasphase abläuft.

Eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeignete Vorrichtung ist gemäß der Erfindung mit einem Behälter zur Aufnahme einer Atmosphäre und einer Metallegierung unter Überdruck, mit einer Erwärmungseinrichtung, mittels der aus der Metallegierung eine Schmelze erzeugbar ist, mit einer Dosiereinrichtung zum Einbringen einer im Normalzustand gasförmigen Legierungskomponente in den Behälter, mit einer Dosiereinrichtung zum Einbringen eines Inertgases in den

Behälter, mit einem Drucksensor zum Erfassen des Gesamtdrucks der in dem Behälter enthaltenen Atmosphäre, mit einem Temperatursensor zum Erfassen der Temperatur der Atmosphäre an mindestens einem Ort, mit einer Einrichtung zur Ermittlung der Konzentrationen des Inertgases und der gasförmigen Legierungskomponente in der im Behälter enthaltenen Atmosphäre, mit einer Auswerteinheit, welche den Gesamtdruck, die Temperatur der Atmosphäre und die Konzentrationen des Inertgases und der gasförmigen Legierungskomponente auswertet und mit einer Steuereinrichtung ausgestattet, welche die Dosierung des Inertgases und der gasförmigen Legierungskomponente in Abhängigkeit vom Ergebnis der Auswertung der Auswerteinrichtung steuert.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben und ergeben sich aus der nachfolgenden näheren Erläuterung von Ausführungsbeispielen. Es zeigen in schematischer Darstellung:

Fig. 1 eine Vorrichtung zur Kontrolle des Stickstoffübergangs bei der Erschmelzung von stickstoffhaltigen Legierungen in einem Druckinduktionsofen,

Fig. 2 eine weitere Vorrichtung zur Kontrolle des Stickstoffübergangs beim Umschmelzen von stickstoffhaltigen Legierungen in einer Druck-Elektroschlackenumschmelzanlage (DESU).

Fig. 1 zeigt ein Beispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung in Kombination mit einem Druckinduktionsofen, wie er z.B. von Rashev beschrieben worden ist. Entsprechend dem "Gegendruck-Schmelzverfahren" von Rashev befindet sich dabei die flüssige Metallschmelze M in einem Induktionstiegel 3, welcher von einer Induktionsspule 4 beheizt wird.

Die Tiegelanordnung ist im unteren Teil 5a eines Druckbehälters 5 angeordnet, auf welchen über einen Flansch mittels eines Preßrings 6 der Mittelteil 5b des Druckbehälters 5 aufgesetzt ist. Dieser Mittelteil 5b enthält eine horizontal verlaufende Trennwand 5d, die eine zentrale Öffnung 5e besitzt. Zum druckfesten Verschließen dieser Öffnung 5e ist eine Ventilplatte 7 vorgesehen. Die Ventilplatte 7 wird ihrerseits über einen Bewegungsmechanismus 8 sowie einen elektrisch ansteuerbaren Aktuator 9 in Bewegung gesetzt. Auf das Mittelteil 5b des Druckbehälters 5 ist über einen Flansch mittels eines Preßrings 10 das Oberteil 5f des Druckbehälters 5 aufgesetzt.

Das Oberteil 5f kann für den Abguß z.B. durch eine in der Zeichnung nicht dargestellte druckfeste Abgußkammer ersetzt werden. In dieser befindet sich dann eine Kokille oder eine Gußform, welcher die Schmelze durch ein Steigrohr unter der Wirkung eines Druckgradienten zugeführt werden kann.

Der Druckbehälter 5 ist über einen Anschluß 5g und eine Verbindungsleitung 11 mit zwei Dosiereinrichtungen D1, D2 verbunden, über die der im Druckbehälter 5 enthaltenen Atmosphäre unterschiedliche Gase zugeführt werden. So

dient die erste Dosiereinrichtung D1 zum Zudosieren von gasförmigem Stickstoff, während über die Dosiereinrichtung D2 Inertgas, beispielsweise Argon, in den Druckbehälter 5 geleitet wird.

Dazu umfaßt die erste Dosiereinrichtung D1 einen Druckspeicher 12, dessen Anschluß mittels eines steuerbaren Ventils 13 verschließbar ist, eine motorisch angetriebene Strömungsdrossel 14, über welche der aus dem Druckspeicher abströmende Volumenstrom regelbar ist, einen Massendurchflußmesser 15, welcher den in die Verbindungsleitung 11 einströmenden Stickstoff-Volumenstrom erfaßt und ein entsprechendes Meßsignal an eine Auswert- und Steuereinrichtung 16 liefert. Die Steuereingänge des Ventils 13 und der Strömungsdrossel 14 sind mit Steuerausgängen der Auswert- und Steuereinrichtung 16 verbunden. Sobald die gewünschte Stickstoffmenge zugeflossen ist, gibt die Auswert- und Steuereinrichtung 16 ein Signal zum Schließen des Ventils 13.

Die Dosiereinrichtung D2 ist in gleicher Weise aufgebaut. Sie umfaßt einen Druckspeicher 17, einen den Anschluß des Druckspeichers 17 ggf. verschließendes, steuerbares Ventil 18, eine motorisch angetriebene, steuerbare Strömungsdrossel 19 sowie einen Massendurchflußmesser 20, welcher wie der Massendurchflußmesser 15 mit der Auswert- und Steuereinrichtung 16 verbunden ist.

Über einen Anschluß 5h kann ein übermäßiger Druck durch Öffnen eines Ventils 21 aus dem Druckbehälter 5 abgeführt werden. Das Ventil 21 verhindert im Normalzustand ein

Abströmen von Gas über den Anschluß 5h des Druckbehälters 5.

Eine Undichtigkeit, die an irgendeiner Stelle des Druckbehälters 5 oder einer der anderen druckführenden Komponenten der Vorrichtung auftreten kann, ist stellvertretend als Loch L in der Wandung des Druckbehälters 5 symbolisiert. Über das Loch L tritt eine Gasverlustströmung GV aus, welche zu einem Abfall des Drucks im Druckbehälter 5 führt.

Zum Erfassen eines Druckabfalls im Druckbehälter 5 ist eine Druckmesszelle 22 vorgesehen, die mit dem Anschluß 5h verbunden ist. Die Druckmesszelle 22 liefert das von ihr erzeugte Meßsignal ebenfalls an die Auswert- und Steuereinrichtung 16.

Der Schmelzprozess im Druckbehälter 5 wird unter einer Atmosphäre mit einem Stickstoffpartialdruck $P_{N_2, \text{soll}}$ durchgeführt. Dieser entspricht dem zu erreichenden Sollwert der Sieverts-Konstanten K_s für die Legierung bei Arbeitstemperatur:

$$(1) \quad P_{N_2, \text{soll}} = P_0 * \left(\frac{[\%N]_{\text{soll}}}{K_s} \right)^2$$

In Gleichung (1) entspricht die Sieverts-Konstante direkt der Stickstofflöslichkeit bei Standarddruck in Massenprozent. Stickstoff kann jedoch auch durch Zugabe von stickstoffhaltigen Zusatzstoffen Z aus einem Vorratsbehälter 23 über eine von einem Servomotor angetriebene Förderschnecke 24 oder einen anderen Fördermechanismus mit Schleusenfunktion in die

Metallschmelze M eingegeben werden. Dabei wird der Zusatzstoff Z in der Regel als Granulat in den Druckbehälter 5 eingebracht, welches z.B. auch noch andere Legierungselemente sowie Desoxydations- und Entschwefelungsmittel enthalten kann. Diese zusätzliche Zulegierungsmöglichkeit für Stickstoff ist im Interesse der Verkürzung der Behandlungsdauer wichtig, falls die im Druckbehälter 5 enthaltene Schlacke S den Übergang des Stickstoffs von der im Druckbehälter 5 enthaltenen Atmosphäre in die flüssige Metallphase M in Richtung des Pfeil P behindert.

Anders als beim Stand der Technik, bei dem in einer Druckschmelzanlage zur Aufrechterhaltung des Drucks bei einer negativen Druckabweichung solange Gas zugespeist wird, bis der Arbeitsdruck wieder erreicht ist, wird bei der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung gemäß der Erfindung das Volumen des zugeführten Stickstoffs erfaßt, um eine Stickstoffbilanz der Anlage ermitteln zu können.

Dabei ist es grundsätzlich im Sinne der Erfindung auch möglich, ohne eine besondere Meßeinrichtung, wie beispielsweise die Durchflußmesser 15 bzw. 20, die zugegebene Menge von Stickstoff und Argon zu ermitteln. In einem solchen Fall sind bei dem in Fig. 1 dargestellten Beispiel nur die Ventile 13 bzw. 18 vorhanden. Im Fall einer kurzzeitigen Öffnung der Ventile 13 bzw. 18 gelangt direkt Stickstoff bzw. Argon in den Druckbehälter 5. Der dadurch hervorgerufene kurzzeitige Druckanstieg wird von Druckmesszelle 22 erfaßt. Bei Kenntnis des Behältervolumens V_s und der mittleren Gastemperatur kann dann der Druckanstieg direkt in ein entsprechendes Zugabe-Normalvolumen von Stickstoff oder

Argon umgerechnet werden. Nachteilig bei diesem Vorgehen ist allerdings, daß eine solche Arbeitsweise ungenau ist, da die Berechnung des zugegebenen Volumens durch das große Volumen der Anlage, die verhältnismäßig kleinen Druckänderungen sowie die Meßabweichung der Gastemperatur ungünstig beeinflusst wird.

Die zuzuführenden Mengen von Stickstoff und / oder Argon können aus der Änderung der Normalgasvolumina im Druckbehälter errechnet werden. Diese Änderungen manifestieren sich einerseits durch den Druckabfall ΔP und andererseits durch die entsprechenden Konzentrationsänderungen von Stickstoff und Argon im betrachteten Zeitintervall. Bei Kenntnis des Heißvolumens der Gasatmosphäre im Druckbehälter 5, d.h. unter Berücksichtigung des Innenvolumens V_B des Behälters und der mittleren Gastemperatur T der Gasatmosphäre im Druckbehälter 5, können die Änderungen der Normalgasvolumina exakt nach einer realen Zustandsgleichung oder näherungsweise nach dem idealen Gasgesetz berechnet werden. So gilt beispielsweise in diesem Sinne für die Änderung des Normalgasvolumens des Stickstoffs innerhalb eines Zeitraums vom Zustand 1 zum Zustand 2,

$$(2) \quad \Delta V_{N_2} = (P_{N_2,2} * \{\%N_2\}_2 - P_{N_2,1} * \{\%N_2\}_1) * \frac{273}{100 * p_n * T}$$

Zur Bestimmung der Konzentrationen der Gaskomponenten ist der Druckbehälter über den Anschluss 5h zusätzlich mit einem Gasanalysator 25 verbunden. Im hier erläuterten Beispiel handelt es sich dabei um einen Prozessgaschromatographen in Kombination mit einem

Gasprobenentnahmeventil. Der Gaschromatograph wird mit einer mit Molekularsieb gepackten Trennsäule sowie mit Helium als Trägergas betrieben, so daß sowohl Stickstoff als auch Argon über Integration der entsprechenden Peaks gemessen werden können. Wahlweise kann zusätzlich die Wasserstoffkonzentration aus dem Chromatogramm ermittelt werden.

Da man sich mit dem Stickstoff-Argon-Gemisch in einem nahezu binären Gassystem befindet, welches nur geringe Mengen von Drittgasen enthält, kann die Argonkonzentration auch näherungsweise aus der Stickstoffkonzentration durch Aufrechnung auf 100 % unter Berücksichtigung eines mittleren, empirisch bestimmten Korrekturfaktors berechnet werden. Dies ist thermodynamisch sinnvoll, weil nur der Stickstoffpartialdruck in starkem Maße die Stickstoffkonzentration im Metallbad beeinflussen kann.

Die Berechnung des geänderten Normalvolumens entsprechend Gleichung (2) setzt die Kenntnis der mittleren repräsentativen Gastemperatur voraus. Da die im Druckbehälter eingeschlossene Gasatmosphäre sowohl heiße Bereiche in der Nähe der Oberfläche der Schmelze S als auch kältere Bereiche im Strahlungsschatten besitzt, ist unter der mittleren Temperatur eine Mischtemperatur zu verstehen, welche dem korrekt gewichteten Temperatureinfluß aller Bereiche des Druckbehälters 5 entspricht.

Zur Ermittlung dieser mittleren Temperatur wird mittels eines Temperaturfühlers 26 beispielsweise an einem Ort in der Nähe der Verbindungsstelle zwischen dem unteren und

dem mittleren Teil 5a bzw. 5b des Druckbehälters 5 die jeweilige Temperatur erfaßt und an die Auswert- und Steuereinrichtung 16 geleitet. Diese ermittelt aus der örtlich gemessenen Temperatur mittels einer empirisch ermittelten, die tatsächliche Temperaturverteilung innerhalb des Druckbehälters widerspiegelnden Korrekturfunktion die mittlere Temperatur der in dem Behälter 5 enthaltenen Gasatmosphäre.

Eine Alternative zur voranstehend erläuterten Ermittlung der mittleren Temperatur besteht darin, kurzzeitig ein zusätzliches Argonvolumen bekannter Größe in den Behälter einzulassen und den daraus resultierende Druckanstieg zu messen. Bei entsprechender Umstellung der verwendeten Gasgleichung, z.B. der näherungsweise dem idealen Gasgesetz entsprechenden Gleichung (2), kann daraus direkt die mittlere Gastemperatur errechnet werden. Bei dieser Vorgehensweise kann auf den Temperaturfühler 26 verzichtet werden.

Falls das Normalvolumen des Stickstoffs in einem gasdichten Behälter zwischen dem Zeitpunkt t_1 und dem Zeitpunkt t_2 abnimmt, so entspricht diese Änderung dem Stickstoffvolumen $\Delta V_{N_2, \text{Atm}}$, welches durch Stoffübergang von der im Druckbehälter 5 enthaltenen Atmosphäre in die flüssige Metallphase gelangt ist. Der Stickstoffgehalt $[\text{N}\%]_{t_2}$ der Metallschmelze am Ende des beobachteten Zeitraums berechnet sich dann zu

$$(3) \quad [\text{N}\%]_{t_2} = [\text{N}\%]_{t_1} + \frac{m_z \cdot \frac{[\text{N}\%]_z}{100} + \Delta V_{N_2, \text{Atm}} \cdot \frac{28}{22.4}}{m_{\text{Schmelze}}} \cdot 100$$

Dabei sind mit " $[\%N]_{t_1}$ " bzw. " $[\%N]_{t_2}$ " die Stickstoffkonzentrationen im Metallbad am Anfang (Zeitpunkt t_1) bzw. am Ende (Zeitpunkt t_2) des beobachteten Zeitraums, mit " m_2 " die Zugabemenge und mit " $[\%N]_2$ " die Stickstoffkonzentration der eventuell zugegebenen stickstoffhaltigen Zusatzstoffe sowie mit " m_{Schmelze} " das Gewicht der Schmelze bezeichnet. Das über den Stoffübergang aus der Atmosphäre in das Schmelzenbad entsprechend Pfeil P gelangte Gasvolumen $\Delta V_{N_2, \text{Atm}}$ läßt sich jedoch nicht einfach aus der Aussage von Gleichung (2) sowie der Konzentrationsänderung des Stickstoffs herleiten. Der Grund dafür besteht darin, daß die Konzentrationsabnahme auch das Resultat von Gasverlusten sein kann, welche durch Undichtigkeiten des Drucksystems entstehen. Dies ist ein wesentlicher Grund, warum bei der bisherigen, eingangs dieser Anmeldung erläuterten Verfahrensweise die im Bad gelöste Stickstoffmenge nicht exakt berechnet werden konnte.

Als wesentlicher Teil des Erfindungsgedankens wird daher der Gasverlust der Vorrichtung bestimmt. Dies erfolgt dadurch, daß zwischen zwei Zeitpunkten die Änderung der im Behälter enthaltenen Argonmasse durch die Messung des Gesamtdrucks sowie die Auswertung der quantitativen Argonanalyse ermittelt wird. Da Argon im Stahl nicht löslich ist, entspricht eine Abnahme der in der Atmosphäre enthaltenen Masse direkt dem Argonverlust in Folge von Undichtigkeiten des Behälters oder der Versorgungssysteme in diesem Zeitraum. Selbstverständlich sind dabei eventuell erfolgte Argonzugaben $\Delta V_{\text{Ar, Zugabe}}$ zu berücksichtigen. In erster Näherung kann in diesem Zusammenhang angenommen werden, daß der gleichzeitig eintretende Leckverlust $\Delta V_{N_2, \text{Verlust}}$ an Stickstoff

entsprechend dem mittleren Konzentrationsverhältnis der beiden Gase innerhalb des Zeitintervalls erfolgt:

$$(4) \quad \Delta V_{N_2, \text{Verlust}} = \left[\Delta V_{Ar, \text{Zugabe}} + (p_1 * \{\%Ar\}_1 - p_2 * \{\%Ar\}_2) * \frac{V_B * 273}{100 * p_0 * T} \right] * \frac{\{\%N_2\}_1 + \{\%N_2\}_2}{\{\%Ar\}_1 + \{\%Ar\}_2}$$

Ist dieser Teil des Stickstoffverlusts aus Gleichung (4) bekannt, so kann jede darüber hinaus erfolgende Änderung der Stickstoffmasse als Folge des Stoffübergangs zwischen der Schmelze und der Gasatmosphäre ermittelt werden. Dieser Stoffübergang kann dabei selbstverständlich sowohl positiv wie auch negativ sein, d.h. die im Druckbehälter 5 enthaltene Atmosphäre liefert Stickstoff oder übernimmt ihn von der Schmelze, je nachdem, ob ihr Druck höher oder tiefer als die entsprechende Stickstoffaktivität der Schmelze ist. Das über den Stoffübergang aus der im Druckbehälter 5 enthaltene Atmosphäre in das Bad gelangte Stickstoffvolumen $\Delta V_{N_2, \text{Atm}}$ kann entsprechend Gleichung (5) berechnet und in Gleichung (3) zur Bestimmung des momentanen Stickstoffgehalts im Bad eingesetzt werden:

$$(5) \quad \Delta V_{N_2, \text{Atm}} = \Delta V_{N_2, \text{Zugabe}} - \Delta V_{N_2, \text{Verlust}}$$

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahrensweise kann der Stickstoffzubrand des Metallbads aus der Atmosphäre zu jedem Zeitpunkt angegeben werden. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, mit Stickstoffdrücken oberhalb des Gleichgewichtsdrucks zu fahren, welcher sich entsprechend dem Sieverts-Gesetz aus Gleichung (1) ergibt. Dies führt einerseits zu einer Verkürzung der Aufstickungsdauer und andererseits zu einer Einsparung an stickstoffabgebenden Zusatzstoffen. Allerdings muß der

Stickstoffpartialdruck bei Erreichen der Sollwert-Konzentration in der Schmelze auf den Gleichgewichts-Druck zurückgeführt werden. Dieser Zeitpunkt kann jedoch aufgrund der oben beschriebenen Verfahrensweise exakt bestimmt werden.

Fig. 2 zeigt ein anderes, besonders interessantes Anwendungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung. Mit einer solchen Vorrichtung kann ein Druck-Elektroschlackenumschmelzprozess (DESU) durchgeführt werden. Nach diesem Prozeß werden heute ein Großteil der hochaufgestickten Stähle industriell hergestellt. Bei allen Umschmelzverfahren ist eine im Verhältnis zum Gesamtumschmelzgewicht kleine flüssige stationäre Metallphase vorhanden, welche eine sehr kurze Durchlaufzeit hat. Aus diesem Grunde kann in der Regel davon ausgegangen werden, daß die flüssige Metallphase nicht ausreichend Zeit hat, um mit der Gasphase ins Gleichgewicht zu gelangen.

Bei der in Fig. 2 dargestellten Vorrichtung wird in bekannter Weise eine aus einer aufzustickenden Metallegierung gebildete Elektrode 100, welche mit einer durch eine Dichtung 101 in den oberen Teil 102a eines Druckbehälters 102 hineinragenden Schubstange 103 nach unten bewegt wird, bei Kontakt mit der hochoberhitzten Schlacke S tropfenweise umgeschmolzen. Unterhalb der Schlacke S ist eine stationäre, flüssige Metallphase M vorhanden, welche fortlaufend in einer wassergekühlten Kokille 104 zu einem Block B erstarrt. Die wassergekühlte Kokille 104 befindet sich in einem unteren Druckbehälterteil 102b, welcher mit einem oberen

Druckbehälterteil 102a über einen Flansch mit Preßring 105 druckfest verbunden ist.

Die in Fig. 2 dargestellte Vorrichtung besitzt des weiteren einen ersten Vorratsbehälter 106, aus dem mittels einer von einem Servomotor 107 angetriebenen Dosierschnecke 108 granuliert stickstoffabgebende Zusatzstoffe Z auf die Oberfläche der Schlacke S aufgebracht werden können. Die zeitliche Verteilung der Menge an zugegebenen Zusatzstoffen Z wird von einer Auswert- und Steuereinrichtung 109 auf die momentane Umschmelzleistung der Vorrichtung abgestimmt.

Gemäß dem Stand der Technik ist es jedoch auch möglich, eine Komposit-Elektrode mit einer stickstoffreichen Phase zu verwenden. Diese Alternative ist in Fig. 2 durch einen stangenförmigen Behälter 110 angedeutet, welcher stickstoffabgebende Zusatzstoffe enthält und im Beispiel seitlich an der Elektrode 100 befestigt ist. Nachteilig an der Verwendung einer Komposit-Elektrode der erläuterten Art ist jedoch, daß die Menge der stickstoffabgebenden Zusatzstoffe während des Umschmelzens nicht variiert werden kann.

Auch die in Fig. 2 dargestellte Vorrichtung besitzt unvermeidbare Undichtigkeiten, welche durch eine Öffnung 111 in der Wand des oberen Druckbehälterteils 102a symbolisch dargestellt sind. Über diese Undichtigkeit geht ein Gasvolumenstrom GV verloren.

Das durch die Undichtigkeiten verlorengelassene Stickstoffvolumen kann auch im Fall der Vorrichtung gemäß Fig. 2 gemäß den Gleichungen (4) und (6) für einen

betrachteten Zeitraum ermittelt werden. Der sich daraus ergebende Stickstoffübergang aus der im Druckbehälter 102 enthaltenen Atmosphäre in die flüssige Metallphase M muss jedoch in eine modifizierte Massenbilanz (3a) analog zur Gleichung (3) eingesetzt werden, weil für das stationäre Metallbad neben der Atmosphäre und der Menge der zugegebenen stickstoffhaltigen Zusatzstoffe auch die Elektrode als dritter Stickstofflieferant berücksichtigt werden muß:

$$(3a) \quad [\%N]_{i2} = [\%N]_{i1} + \frac{m_z \cdot \frac{[\%N]_z}{100} + m_{El} \cdot \frac{[\%N]_{El}}{100} + \Delta V_{N_2, Atm} \cdot \frac{28}{22.4}}{m_{Schmelze}} \cdot 100$$

Die Menge $m_{Schmelze}$ entspricht in diesem Beispiel dem Gewicht des im betrachteten Zeitintervall umgeschmolzenen Metalls.

Wie bei der Vorrichtung gemäß Fig. 1 weist der Druckbehälter 102 einen Anschluß 112 auf, über den mittels eines Ventils 113 bei Drucküberschreitung aus dem Druckbehälter 102 Gasatmosphäre abgelassen werden kann. Gleichzeitig ist an den Anschluß 112 ein Drucksensor 114 zur Erfassung des in dem Druckbehälter 102 vorhandenen Gesamtdrucks und eine Gasanalyse-Einrichtung 115 angeschlossen. Letztere ist als ein automatisierter Quadrupol-Massenspektrometer ausgeführt. Eine solche Einrichtung liefert neben den Gehalten an Stickstoff und Argon auch noch Informationen zu einer Reihe anderer in der Atmosphäre des Druckbehälters 102 enthaltener Gase, wie Wasserstoff und Wasserdampf, was für die Kontrolle des Wasserstoffgehalts in der Schmelze von Interesse sein kann. Die Meßergebnisse des Drucksensors 114 und der

Gasanalyse-Einrichtung 115 werden an die Auswert- und Steuereinrichtung 109 geliefert, welche ebenfalls über einen ihrer Steuerausgänge die Funktion des Ventils 113 steuert.

Bisher wurde angenommen, daß der Partialdruck des Stickstoffs oberhalb des Drucks liegt, welcher zur Erreichung des Sollwertgehalts in der Schmelze liegt. Wird in einer erfindungsgemäßen Vorrichtung ein zu niedriger Stickstoff-Partialdruck gefahren, so kann es, wie oben schon erwähnt, selbstverständlich auch zu einem Stoffübergang in der Gegenrichtung kommen. In diesem Fall verliert das Schmelzenbad M Stickstoff an die im Behälter enthaltene Atmosphäre, wodurch sich das Vorzeichen von $\Delta V_{N_2, Atm}$ ändert. Ein Hinweis auf diesen Vorgang gibt eine Zunahme des Gesamtdrucks im betrachteten Zeitabschnitt bzw. eine Zunahme der bei der Gasanalyse festgestellten Stickstoffkonzentration.

Auch diese Effekte können wiederum durch eventuelle Undichtigkeitsverluste stark überlagert werden. Dennoch erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren die Berechnung dieser Vorgänge in gleicher Weise über die Bilanz der inerten Gaskomponente.

Im Beispiel gemäß Fig. 2 wird das zugegebene Gasvolumen an Stickstoff und Argon mit hoher Genauigkeit durch zwei Dosiereinrichtungen D3 und D4 zugegeben. Die betreffenden Dosiereinrichtungen D3, D4 sind über eine gemeinsame Verbindungsleitung 116 mit einem weiteren Anschluß 117 des Druckbehälters 102 verbunden. Dabei umfaßt die Dosiereinrichtung D3 einen Druckspeicher 118, ein steuerbares Ventil 119 zum Verschließen des

Druckspeichers 118, einen Dosierspeicher 120, ein Ventil 121 zum Verschließen des Dosierspeichers 120 gegenüber der Verbindungsleitung 116 sowie eine Druckmesszelle 122, welche den Druck in dem Dosierspeicher 120 erfaßt und als Meßsignal an die Auswert- und Steuereinrichtung 109 weitergibt. Die Steuereingänge der Ventile 119 und 121 sind ebenfalls mit der Auswert- und Steuereinrichtung 109 verbunden.

Um Stickstoff aus dem Druckspeicher 118 in den Druckbehälter 102 zu leiten, wird zunächst das Ventil 119 bei geschlossenem Ventil 120 geöffnet, so daß Stickstoff-Gas in den Dosierspeicher 120 strömt. Nach einer bestimmten Zeit wird das Ventil 119 anschließend geschlossen und der erreichte Druck in dem Dosierspeicher 120 mittels der Druckmesszelle 122 erfaßt.

Nach Öffnung des Ventils 121 kann dann der Stickstoff über die Leitung 116 in den Druckbehälter 102 abströmen. Nach Schliessung des Ventils 121 wird der Druck im Dosierspeicher 120 nochmals gemessen. Aus der Druckdifferenz wird dann unter Berücksichtigung des Dosiervolumens und eventuell durch zusätzliche Messung der Temperatur die in den Druckbehälter eingelassene Stickstoffmenge mit hoher Genauigkeit bestimmt.

In gleicher Weise ist die Dosiereinrichtung D4 ausgebildet, über welche ein Inertgas, vorzugsweise Argon in die Atmosphäre im Druckbehälter 102 dosiert werden kann. So weist die Dosiereinrichtung D4 einen Druckspeicher 123, einen Druckspeicher 123 verschließendes Ventil 124, einen Dosierspeicher 125, einen Dosierspeicher 125 verschließendes Ventil 126 und

eine Druckmesszelle 127 auf, die den im Dosierspeicher 125 vorhandenen Druck erfaßt. Falls der bei der Vorrichtung gewählte Gesamtdruck frühzeitig erreicht wird, kann das Ventil 126 frühzeitig vor völliger Entleerung des Dosierspeichers geschlossen werden.

Für die Steuerung des Umschmelzprozesses ist es von besonderer Bedeutung, die Stoffübergangsbedingungen zu kennzeichnen, unter denen der Stickstoff aus der Atmosphäre in das Schmelzenbad übergeht. Aus den quasi-stationären Bedingungen im betrachteten Zeitintervall ist die Menge des aus der Atmosphäre in das Bad eingebrachten Stickstoffs bekannt. Ferner ist neben dem momentanen Partialdruck des Stickstoffs P_{ist} aus dem Gesamtdruck P und der durch die Gasanalyse ermittelten Stickstoffkonzentration auch der Ist-Gehalt des Stickstoffs im Schmelzenbad entsprechend Gleichung (3a) bekannt. Damit kann ein Stoffübergangskoeffizient k für den quasi-stationären Stickstofftransport im betrachteten Zeitraum entsprechend einem geeigneten Stoffübergangsmodell aus dem Konzentrationsgradienten berechnet werden. Als stoffübergangshemmendes Hindernis kann dabei sowohl die Schlacke S als auch die Grenzfläche der Metallphase M angenommen werden. In beiden Fällen kann näherungsweise ein Modell mit unbewegter Grenzschicht verwendet werden, z.B. entsprechend Nemst-Brunner, d.h. innerhalb der Schlacken- und Metallphase liegt Konvektion vor, jedoch in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze befinden sich stagnierende Grenzschichten auf beiden Seiten, welche nur durch Diffusion vom Stickstoff überwunden werden können. In einem solchen Fall ergibt sich ein Ansatz für die Menge

des durchtretenden Stickstoffs $m_{N,Atm}$ gemäss der folgenden Gleichung (6):

$$(6) \quad m_{N,Atm} = \Delta V_{N2,Atm} * \frac{28}{22.4} = k * \frac{A}{V} * \Delta t * \left(K_s * \sqrt{\frac{P_{N2,ist}}{P_0}} - [\%N]_{ist} \right)$$

Dabei ist A die für den Stoffübergang zur Verfügung stehende Fläche und V das Volumen des flüssigen Metallbads M. Wird beabsichtigt, die Zugabe der stickstoffabgebenden Zusatzstoffe zu ändern, z.B. im Idealfall auf Null zurückzuführen, so ergibt sich in der Bilanz der Gleichung (3a) zur Erreichung des Sollwerts ein entsprechender Mehrbedarf für die Zulieferung von Stickstoff aus der Atmosphäre, was einer entsprechenden Änderung der durchtretenden Stickstoffmenge und damit einem geänderten Wert des Sollwerts des Stickstoff-Partialdrucks entspricht. Dieser kann unter Benutzung des durch Umstellung von Gleichung (6) ermittelten Stoffübergangskoeffizienten W berechnet werden, welcher Fläche und Volumen der geometrischen Anordnung enthält:

$$(7) \quad P_{N2,Soll} = \left(\frac{\frac{\Delta m_{N,soll}}{k' \Delta t} + [\%N]_{Soll}}{K_s} \right)^2$$

In Gleichung (7) kann das Soll-Angebot $P_{N2,soll}$ an Stickstoff entsprechend einer reduzierten Menge an stickstoffhaltigen Zusatzstoffen zusammen mit dem angestrebten Stickstoff-Sollwertgehalt der Schmelze vorgegeben werden. Unter Berücksichtigung des empirisch

aus dem Umschmelzvorgang berechneten Stoffübergangskoeffizient W sowie der Sieverts-Konstanten K_s für die Legierung kann dann der für diesen Fall nötige Sollwert-Partialdruck des Stickstoffs berechnet werden. Übersteigt dieser Druck den maximal für die Vorrichtung zulässigen Arbeitsdruck, was dem Verhalten einer schlecht für den Stickstoff durchlässigen Grenzschrift entspricht, dann muß der Restbedarf aus stickstoffabgebenden Zusatzstoffen gedeckt werden.

Das Zeitintervall für die obengenannten Betrachtungen muß mindestens so lange gewählt werden, daß sich im Rahmen der Meßabweichungen von Druck, Gaskonzentrationen und Temperatur signifikante Änderungen mit minimalem Fehler bei den zu bestimmenden Größen ergeben. In der Praxis hat sich ein Zeitintervall von 5 - 10 Minuten als geeignet erwiesen, d.h. der entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren berechnete Stickstoffgehalt stimmt in der Regel auf ± 0.02 m-% mit dem später tatsächlich im Block analytisch bestimmten Stickstoffgehalt überein.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann grundsätzlich "manuell" gefahren werden, falls die für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens benötigten Prozeßdaten, wie umgeschmolzene Stahlmenge, Gesamtdruck in der Anlage, Konzentrationen der Gase, die Mengen der zugegebenen stickstoffhaltigen Zusatzstoffe sowie die im Zeitintervall jeweils zugegebenen Normalvolumina von Stickstoff und Argon zur Verfügung stehen.

Mit besonderem Vorteil können die Auswert- und Steuervorgänge jedoch in automatisiert werden, indem sowohl die Auswertung als auch die für die Steuerung der

Vorrichtung erforderlichen Berechnungen von der Auswert- und Steuereinrichtung durchgeführt werden. Gleichzeitig kann eine derart ausgebildete Auswert- und Steuereinrichtung bestimmten, vorgegebenen Fahrweisen bzw. Prozeßführungen folgen, die hinsichtlich der jeweils verarbeiteten Metallegierung und des angestrebten Arbeitsergebnisses optimiert sind.

Eine solche Fahrweise kann dabei darin bestehen, daß der Steuerung eine fixe Zugabemenge von stickstoffabgebenden Zusatzstoffen vorgegeben wird, worauf sie den Druck für den zu erreichenden Stickstoffgehalt anpaßt. Eine zweite Fahrweise kann darin bestehen, daß die Steuerung bestrebt ist, einen Sollwert des Stickstoffgehalts mit der Mindestmenge an Stickstoff aus stickstoffabgebenden Zusatzstoffen zu erzeugen. Die Steuerung berechnet dabei den maximalen Stickstoff-Partialdruck, welcher innerhalb des zugelassenen Druckbereichs der Anlage gefahren werden darf. Liegt der errechnete Druck zu hoch, so wählt die Steuerung den gerade noch zulässigen Druck und deckt den verbleibenden Stickstoffbedarf aus der damit auf ein Minimum reduzierten Menge von stickstoffabgebenden Zusatzstoffen.

In allen Fällen besteht der wesentliche Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß die Anlage, ausgehend von einer gegebenen Ausgangssituation und entsprechend einer vom Betreiber vorgegebenen Fahrweise, selbständig in der Lage ist, den idealen quasi-stationären Endzustand in einer kurzen Folge von immer genauer werdenden Schritten zu erreichen. Während des Umschmelzvorgangs eintretende Veränderungen der Betriebsparameter werden gleichfalls registriert und

durch entsprechende Veränderung der Stickstoffkonzentration sowie der Zugabemenge von Zusatzstoffen korrigiert. Als Nebenprodukte werden wichtige verfahrenstechnische Kenngrößen, wie die Stickstofflöslichkeit der Legierung, der Stoffübergangskoeffizient unter konkreten Betriebsbedingungen sowie eine laufende Diagnose der Undichtigkeit der Anlage geliefert. Die auf diese Weise gewonnenen Daten können statistisch ausgewertet und zur Optimierung der empirisch ermittelten Rechengrößen und Korrelationen des Steuerprogramms genutzt werden

BEZUGSZEICHEN

Fig. 1:			
3	Induktionstiegel	17	Druckspeicher
4	Induktionsspule	18	Ventil
5	Druckbehälter	19	Strömungsdrossel
5a	unterer Teil	20	Massendurchflußmesser
5b	Mittelteil	21	Ventil
5d	Trennwand	22	Druckmesszelle
5e	zentrale Öffnung	23	Vorratsbehälter
5f	Oberteil	24	Förderschnecke
5g, 5h	Anschlüsse	25	Gasanalysator
6	Preßrings	26	Temperaturfühler
7	Ventilplatte		
8	Bewegungsmechanismus	D1, D2	Dosiereinrichtungen
9	Aktuator	GV	Gasverlustströmung
10	Preßrings	L	Loch
11	Verbindungsleitung	M	Metallschmelze
12	Druckspeicher	P	Pfeil
13	Ventil	S	Schlacke
14	Strömungsdrossel	Z	Zusatzstoff
15	Massendurchflußmesser		
16	Steuereinrichtung		

BEZUGSZEICHEN

Fig.2:	
100 Elektrode	116 Verbindungsleitung
101 Dichtung	117 Anschluß
102a oberer Teil	118 Druckspeicher
102 Druckbehälters	119 Ventil
103 Schubstange	120 Dosierspeicher
104 Kokille	121 Ventil
104 Kokille	122 Druckmesszelle
102b Druckbehälterteil	123 Druckspeicher
105 Preßring	124 Ventil
106 Vorratsbehälter	125 Dosierspeicher
107 Servomotor	126 Ventil
108 Dosierschnecke	127 Druckmesszelle
109 Auswert-/Steuereinrichtung	
110 Behälter	B Block
111 Öffnung	D3, D4 Dosiereinrichtungen
112 Anschluß	GV Gasvolumenstrom
113 Ventil	M Metallphase
114 Drucksensor	S Schlacke
115 Gasanalyse-Einrichtung	Z Zusatzstoffe

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zum Erzeugen einer Metallegierung, bei dem der Metallegierung in einem Behälter unter Überdruck ein bestimmter, gewünschter Gehalt an einer im Normalzustand gasförmigen Legierungskomponente zugeführt wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 - daß der in dem Behälter enthaltenen Atmosphäre die gasförmige Legierungskomponente und ein Inertgas in solchen Mengen zugegeben wird, daß in der Atmosphäre ein bestimmtes anfängliches Konzentrationsverhältnis zwischen der gasförmigen Legierungskomponente und dem Inertgas besteht,
 - daß die zeitliche Veränderung des Gesamtdrucks, die zeitliche Veränderung der Konzentration des Inertgases und der gasförmigen Legierungskomponente in der im Behälter enthaltenen Atmosphäre sowie die zeitliche Veränderung der mittleren Gastemperatur der in dem Behälter enthaltenen Atmosphäre ermittelt werden,
 - daß unter Berücksichtigung des jeweiligen Gesamtdrucks, der jeweiligen Konzentration des Inertgases, der jeweiligen Konzentration der gasförmigen Legierungskomponente sowie der jeweiligen Gastemperatur der in Folge von Undichtigkeiten des Behälters eintretende Inertgas-Massenverlust der im Behälter enthaltenen Atmosphäre ermittelt wird,

- daß anhand des anfänglichen Konzentrationsverhältnisses ein theoretischer Massenverlust der Atmosphäre an der gasförmigen Legierungskomponente bestimmt wird, welcher sich aufgrund der Undichtigkeiten einstellt,
 - daß anhand eines Vergleichs des theoretischen Massenverlusts mit dem tatsächlichen Massenverlust, welcher unter Berücksichtigung der jeweiligen tatsächlichen Konzentration der gasförmigen Komponente in der im Behälter enthaltenen Atmosphäre festgestellt wird, der Massenanteil der gasförmigen Komponente ermittelt wird, der in die Metallegierung übergegangen ist, und
 - daß der in dem Behälter enthaltenen Atmosphäre unter Berücksichtigung des in die Metallegierung übergegangenen Massenanteils und der durch Undichtigkeiten verlorenen Massenverluste der gasförmigen Legierungskomponente diese Legierungskomponente so lange und in solchen Mengen zudosiert wird, daß nach Beendigung des Verfahrens die Metallegierung den gewünschten Gehalt an der gasförmigen Legierungskomponente besitzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß durch die Zudosierung der gasförmigen Legierungskomponente ein bestimmter Gesamtdruck und ein bestimmter Partialdruck der gasförmigen Legierungskomponente aufrechterhalten werden.

3. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu der gasförmigen Legierungskomponente Inertgas zudosiert wird.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zudosierung der gasförmigen Legierungskomponente unabhängig von dem Inertgas erfolgt.
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zudosierung der gasförmigen Komponente mittels fester, die gasförmige Komponente in gebundener Form enthaltener Partikel erfolgt, welche bei Erhitzung die gasförmige Legierungskomponente in einer bekannten Konzentration freisetzen.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Gastemperatur ermittelt wird, indem die Temperatur der im Behälter enthaltenen Atmosphäre an mindestens einem Ort gemessen wird und ausgehend von dieser gemessenen Temperatur unter Berücksichtigung einer zuvor empirisch ermittelten Korrelation die mittlere Gastemperatur ermittelt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Gastemperatur anhand eines Druckanstieges ermittelt wird, der in dem Behälter

durch eine kurzzeitige Zugabe eines bekannten Inertgasvolumens ausgelöst wird.

8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gasförmige Komponente Stickstoff ist.
9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Inertgas Argon ist.
10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallegierung eine Stahllegierung ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die festen Partikel pulver- oder granulatförmig zudosiert werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die festen Partikel durch ein Metallnitrid oder -carbonitrid gebildet sind.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel Siliziumnitrid, Chromnitrid, Mangannitrid und / oder Kalkstickstoff enthalten.

14. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallegierung in fester Form in den Behälter eingebracht und daß in dem Behälter ein Umschmelzprozeß durchgeführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Umschmelzprozeß als Elektrolichtbogen- oder Elektroschlackenumschmelzprozeß durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß das pro Zeiteinheit umgeschmolzene Volumen der Metallegierung erfaßt wird und bei der Ermittlung der zudosierten Menge der gasförmigen Legierungskomponente berücksichtigt wird.
17. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16
- mit einem Behälter zur Aufnahme einer Atmosphäre und einer Metallegierung unter Überdruck,
 - mit einer Erwärmungseinrichtung, mittels der aus der Metallegierung eine Schmelze erzeugbar ist,
 - mit einer Dosiereinrichtung zum Einbringen einer im Normalzustand gasförmigen Legierungskomponente in den Behälter,
 - mit einer Dosiereinrichtung zum Einbringen eines Inertgases in den Behälter,
 - mit einem Drucksensor zum Erfassen des Gesamtdrucks der in dem Behälter enthaltenen Atmosphäre,

- mit einem Temperatursensor zum Erfassen der Temperatur der Atmosphäre an mindestens einem Ort,
- mit einer Einrichtung zur Ermittlung der Konzentrationen des Inertgases und der gasförmigen Legierungskomponente in der im Behälter enthaltenen Atmosphäre,
- mit einer Auswerteinheit, welche den Gesamtdruck, die Temperatur der Atmosphäre und die Konzentrationen des Inertgases und der gasförmigen Legierungskomponente auswertet und
- mit einer Steuereinrichtung, welche die Dosierung des Inertgases und der gasförmigen Legierungskomponente in Abhängigkeit vom Ergebnis der Auswertung der Auswerteinrichtung steuert.

18. Vorrichtung nach Anspruch 17, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß ein Ventil zum Ablassen der in dem Behälter enthaltenen Atmosphäre vorgesehen ist.
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 17 oder 18, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß die Erwärmungseinrichtung nach Art eines Induktions- oder Lichtbogenofens ausgebildet ist.
20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 17 bis 19, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß eine Dosiereinrichtung zum Einbringen von festen Partikeln in den Behälter vorgesehen ist.

21. Vorrichtung nach Anspruch 20, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, d a ß eine Einrichtung
zur Erfassung der von der Dosiereinrichtung in den
Behälter eingebrachten Menge an Partikeln vorgesehen
ist und d a ß die Auswerteinrichtung die
eingebrachte Menge bei der von ihr durchgeführten
Auswertung berücksichtigt.
22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 17 bis 21,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß
eine Meßeinrichtung vorgesehen ist, welche das
erschmolzene Volumen der in dem Behälter enthaltenen
Metalliegeung erfaßt, und d a ß die
Auswerteinrichtung den von der Meßeinrichtung
ermittelten Wert bei der von ihr durchgeführten
Auswertung berücksichtigt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

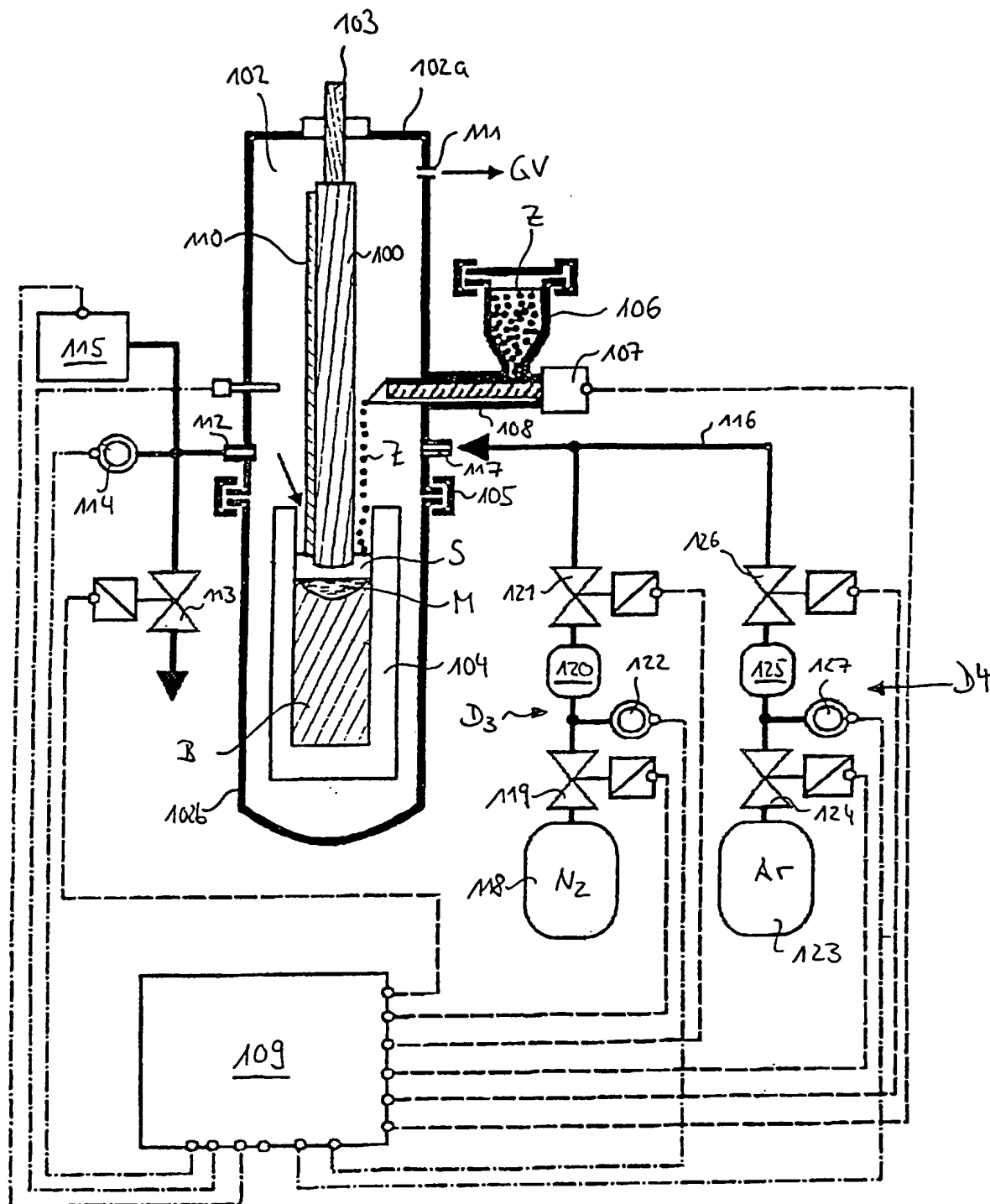


Fig. 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Appli on No

PCT/EP 01/01671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C21C7/00 C21C5/00 C22B9/18 C22C38/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C21C C22B C22C B22D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 25 28 588 A (INTECO INT TECHN BERATUNG, BRUCK A. D. MUR., AT) 26 February 1976 (1976-02-26) page 1, line 8 - line 12 page 4, line 4 - line 26 page 12, line 14 -page 13, line 15 page 20, line 8 - line 16 -----	1-3,5, 8-11, 14-17
A	DE 34 26 086 A (KRUPP GMBH, ESSEN, DE) 23 January 1986 (1986-01-23) page 3, line 6 -page 4, line 20 -----	1,5,8, 11-17
A	EP 0 443 489 A (NIPPON STEEL CORP ;MITSUBISHI HEAVY IND LTD (JP)) 28 August 1991 (1991-08-28) page 5, line 26 -page 6, line 17 -----	1-3, 8-10,17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 June 2001

Date of mailing of the international search report

22/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Peis, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/01671

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2528588 A	26-02-1976	AT 333327 B FR 2276389 A IT 1039425 B AT 975474 A	10-11-1976 23-01-1976 10-12-1979 15-03-1976
DE 3426086 A	23-01-1986	EP 0171543 A JP 61034124 A US 4619692 A	19-02-1986 18-02-1986 28-10-1986
EP 0443489 A	28-08-1991	JP 2639849 B JP 3240935 A DE 69123859 D DE 69123859 T US 5158745 A US 5204056 A	13-08-1997 28-10-1991 13-02-1997 30-04-1997 27-10-1992 20-04-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Ak zeichen

PCT/EP 01/01671

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C21C7/00 C21C5/00 C22B9/18 C22C38/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C21C C22B C22C B22D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 25 28 588 A (INTECO INT TECHN BERATUNG, BRUCK A. D. MUR., AT) 26. Februar 1976 (1976-02-26) Seite 1, Zeile 8 - Zeile 12 Seite 4, Zeile 4 - Zeile 26 Seite 12, Zeile 14 -Seite 13, Zeile 15 Seite 20, Zeile 8 - Zeile 16 ----	1-3,5, 8-11, 14-17
A	DE 34 26 086 A (KRUPP GMBH, ESSEN, DE) 23. Januar 1986 (1986-01-23) Seite 3, Zeile 6 -Seite 4, Zeile 20 ----	1,5,8, 11-17
A	EP 0 443 489 A (NIPPON STEEL CORP ;MITSUBISHI HEAVY IND LTD (JP)) 28. August 1991 (1991-08-28) Seite 5, Zeile 26 -Seite 6, Zeile 17 -----	1-3, 8-10,17

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juni 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Peis, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Akte chen

PCT/EP 01/01671

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2528588 A	26-02-1976	AT 333327 B	10-11-1976
		FR 2276389 A	23-01-1976
		IT 1039425 B	10-12-1979
		AT 975474 A	15-03-1976
DE 3426086 A	23-01-1986	EP 0171543 A	19-02-1986
		JP 61034124 A	18-02-1986
		US 4619692 A	28-10-1986
EP 0443489 A	28-08-1991	JP 2639849 B	13-08-1997
		JP 3240935 A	28-10-1991
		DE 69123859 D	13-02-1997
		DE 69123859 T	30-04-1997
		US 5158745 A	27-10-1992
		US 5204056 A	20-04-1993